

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31991

(P2001-31991A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001. 2. 6)

(51) Int.Cl.¹

C 11 C 3/10

C 07 C 27/02

29/128

31/22

67/03

識別記号

F I

C 11 C 3/10

C 07 C 27/02

29/128

31/22

67/03

デマコード²(参考)

4H006

4H059

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-209284

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 鎌野 長男

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 岩佐 昌明

愛媛県新居浜市宍戸町5番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 陸 (外2名)

(22) 出願日

平成11年7月23日 (1999. 7. 23)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法および連続的製造装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 油脂とアルコールを原料として脂肪酸エステル

とグリセリンを連続的に製造する方法および製造装置。

【解決手段】 次の(A)～(E)の工程を含み、工程

(A)における油脂の予熱温度およびアルコールの予熱温度並びに工程(B)における反応器内の混合物の温度がいずれもアルコールの臨界温度以上の温度であり、工程(A)における予熱器内の圧力および工程(B)における反応器内の圧力がいずれも0.7 MPa以上の圧力である脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法およびその装置。

(A) 油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する工程。

(B) 予熱した油脂とアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させる工程。

(C) 反応生成物を冷却し放圧する工程。

(D) 混合物からアルコールを蒸発させる工程。

(E) 脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程。

【特許請求の範囲】

【請求項1】次の(A)～(E)の工程を含み、工程(A)における油脂の予熱温度およびアルコールの予熱温度並びに工程(B)における反応器内の混合物の温度がいずれもアルコールの臨界温度以上の温度であり、工程(A)における予熱器内の圧力および工程(B)における反応器内の圧力がいずれも0.7 MPa以上の圧力であることを特徴とする脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法。

(A) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する工程。

(B) 工程(A)で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る工程。

(C) 工程(B)で得られた反応生成物を冷却し放圧する工程。

(D) 工程(C)で得られた混合物からアルコールを蒸発させる工程。

(E) 工程(D)で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程。

【請求項2】次の(A)～(C)、(F)および(G)の工程を含み、工程(A)における油脂の予熱温度およびアルコールの予熱温度並びに工程(B)における反応器内の混合物の温度がいずれもアルコールの臨界温度以上の温度であり、工程(A)における予熱器内の圧力および工程(B)における反応器内の圧力がいずれも0.

$$\text{アルコールの理論供給重量} = \frac{\text{油脂の供給重量} \times \text{油脂のケン化価} \times \text{アルコールの分子量}}{(2)}$$

56100

(ここで、油脂のケン化価とは、油脂1 gを完全にケン化するために必要な水酸化カリウムの量をmg数で表した値である。)

【請求項5】工程(A)における油脂の予熱温度およびアルコールの予熱温度並びに工程(B)における反応器内の混合物の温度がいずれも240℃～420℃の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法。

【請求項6】工程(A)における油脂の予熱器内の圧力およびアルコールの予熱器内の圧力並びに工程(B)における反応器内の圧力がいずれも0.7 MPa～2.5 MPaの範囲であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法。

【請求項7】油脂とアルコールの反応器内の平均滞留時間が、0.5分～180分の範囲であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法。

【請求項8】次の(イ)～(ホ)の部分を含み、部分(イ)が、油脂およびアルコールをいずれもアルコールの臨界温度以上の温度で0.7 MPa以上の圧力下で予

7 MPa以上の圧力であることを特徴とする脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法。

(A) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する工程。

(B) 工程(A)で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る工程。

(C) 工程(B)で得られた反応生成物を冷却し放圧する工程。

(F) 工程(C)で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程。

(G) 工程(F)で得られた脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液からそれぞれアルコールを蒸発させる工程。

【請求項3】アルコールが、下記一般式(1)で示されるものであることを特徴とする請求項1または2記載の脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法。

【化1】R-OH (1)

(Rは炭素数1から10のヒドロカルビル基、または炭素数2から10の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基を示す。)

【請求項4】アルコールの供給重量が、下式(2)に従って算出したアルコールの理論供給重量の1～100倍であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法。

熱する部分であり、部分(ロ)が反応器内の混合物をアルコールの臨界温度以上の温度および0.7 MPa以上の圧力に保持する部分であることを特徴とする脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造装置。

(イ) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する部分。

(ロ) 部分(イ)で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る部分。

(ハ) 部分(ロ)で得られた反応生成物を冷却し放圧する部分。

(ニ) 部分(ハ)で得られた混合物からアルコールを蒸発させる部分。

(ホ) 部分(ニ)で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する部分。

【請求項9】次の(イ)～(ハ)、(ヘ)および(ト)の部分を含み、部分(イ)が、油脂およびアルコールをいずれもアルコールの臨界温度以上の温度で0.7 MPa以上の圧力下で予熱する部分であり、部分(ロ)が反応器内の混合物をアルコールの臨界温度以上の温度および0.7 MPa以上の圧力に保持する部分であることを

特徴とする脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造装置。

(イ) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する部分。

(ロ) 部分(イ)で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る部分。

(ハ) 部分(ロ)で得られた反応生成物を冷却し放圧する部分。

(ヘ) 部分(ハ)で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する部分。

(ト) 部分(ヘ)で得られた脂肪酸エステルを含む軽液およびグリセリンを含む重液からそれぞれアルコールを蒸発させる部分。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールを原料として脂肪酸エステルとグリセリンを連続的に製造する方法およびその連続的製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとを反応させて脂肪酸のアルキルエステルとグリセリンを製造するアルカリシス反応は公知である(有機化学ハンドブック、技報堂出版、1970、p. 1407~1409)。従来、該アルカリシス反応は、通常アルカリ触媒または分解酵素であるリバーゼなどの触媒を用いて行われていた。例えばアルカリ触媒を用いる場合では、大気圧下、50°Cから70°Cの温度で行われていた。また、アルカリ触媒もしくは亜鉛触媒を用いて、高温高圧(240°C、10 MPa、7~8倍過剰のメタノールの条件)下で、該アルカリシス反応を行う例も知られている(Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie、第4版、第11巻(1976年)、432頁)。上記の触媒存在下のアルカリシス反応では、脂肪酸塩、脂肪酸等の副生による収率の低下、原料油脂精製、触媒分離、副生物分離などが必要なため工程が複雑であった。

【0003】さらに、特開昭57-47396号公報には触媒が存在しない系でも300°C以上に加熱すれば反応は進行するとの記述も見られるが、速度が遅く長時間を要し分解および重合などの反応を伴う問題があると記載されている。

【0004】一方、トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールを原料とした脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造装置に関しては、例えば、JAOCS, v. 1, 61, no. 2 (February 1984), 345頁、Fig. 3に記載されている。該連続的製造装置もアルカリ触媒を使用しているため、反応生成物からの触媒分離や副生成物の分離の設備が必要となり、全

体の装置が複雑であった。

【0005】簡便な方法で、高収率で脂肪酸エステルを製造することを目的として、本出願人の未公開の特願平10-255285号明細書(出願日: 1998年9月9日)には、触媒を添加せず、油脂および/またはアルコールが超臨界状態になる条件で油脂とアルコールを反応させる脂肪酸エステルの製造方法が記載されている。また、第49回日本木材学会大会研究発表要旨集 3S 12、470頁 およびP2A44、613頁(1999)に、超臨界メタノールによる植物油のメチルエステル化技術が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、より簡便な方法で、高収率でトリグリセリドを主体とする油脂とアルコールを原料として脂肪酸エステルとグリセリンを連続的に製造する方法およびその連続的製造装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題解決のために銳意研究し本発明に到達した。すなわち、本発明は〔1〕次の(A)~(E)の工程を含み、工程(A)における油脂の予熱温度およびアルコールの予熱温度並びに工程(B)における反応器内の混合物の温度がいずれもアルコールの臨界温度以上の温度であり、工程(A)における予熱器内の圧力および工程(B)における反応器内の圧力がいずれも0.7 MPa以上の圧力である脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法に関する。

(A) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する工程。

(B) 工程(A)で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る工程。

(C) 工程(B)で得られた反応生成物を冷却し放圧する工程。

(D) 工程(C)で得られた混合物からアルコールを蒸発させる工程。

(E) 工程(D)で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程

また、本発明は、〔2〕次の(A)~(C)、(F)および(G)の工程を含み、工程(A)における油脂の予熱温度およびアルコールの予熱温度並びに工程(B)における反応器内の混合物の温度がいずれもアルコールの臨界温度以上の温度であり、工程(A)における予熱器内の圧力および工程(B)における反応器内の圧力がいずれも0.7 MPa以上の圧力である脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造方法に関する。

(A) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する工程。

(B) 工程(A)で予熱した油脂と予熱したアルコール

を触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る工程。

(C) 工程 (B) で得られた反応生成物を冷却し放圧する工程。

(F) 工程 (C) で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程。

(G) 工程 (F) で得られた脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液からそれぞれアルコールを蒸発させる工程。

さらに、本発明は、〔3〕次の (イ) ～ (ホ) の部分を含み、部分 (イ) が、油脂およびアルコールをいずれもアルコールの臨界温度以上の温度で 0.7 MPa 以上の圧力下で予熱する部分であり、部分 (ロ) が反応器内の混合物をアルコールの臨界温度以上の温度および 0.7 MPa 以上の圧力に保持する部分である脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造装置に関する。

(イ) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する部分。

(ロ) 部分 (イ) で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る部分。

(ハ) 部分 (ロ) で得られた反応生成物を冷却し放圧する部分。

(二) 部分 (ハ) で得られた混合物からアルコールを蒸発させる部分。

(ホ) 部分 (二) で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する部分。

次いで本発明は、〔4〕 次の (イ) ～ (ハ) 、 (ヘ) および (ト) の部分を含み、部分 (イ) が、油脂およびアルコールをいずれもアルコールの臨界温度以上の温度で 0.7 MPa 以上の圧力下で予熱する部分であり、部分 (ロ) が反応器内の混合物をアルコールの臨界温度以上の温度および 0.7 MPa 以上の圧力に保持する部分である脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造装置に関する。

(イ) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する部分。

(ロ) 部分 (イ) で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る部分。

(ハ) 部分 (ロ) で得られた反応生成物を冷却し放圧する部分。

(ヘ) 部分 (ハ) で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する部分。

(ト) 部分 (ヘ) で得られた脂肪酸エステルを含む軽液およびグリセリンを含む重液からそれぞれアルコールを蒸発させる部分。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の工程 (A) は、トリグリセリドを主体とする油

脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する工程である。該油脂とアルコールは、一つの予熱器に別々に供給してもよいし、混合して供給してもよい。また、該油脂とアルコールをそれぞれ別の予熱器に供給して別々に予熱してもよい。

【0009】本発明で用いる油脂は、脂肪酸とグリセリンのエステルであるトリグリセリドを主体とするものである。ここに「トリグリセリドを主体とする」とは、トリグリセリドが油脂の 50 重量% 以上含有されていることを意味する。

【0010】油脂の代表的なものとしては、トウモロコシ油、ラッカセイ油、棉実油、ダイズ油、ヤシ油、オリーブ油、サフラワー油、アマニ油、ココナッツ油、菜種油、向日葵油、紅花油、カシ油、アーモンド油、アーモンドの仁油、クログリルミ油、ヒマシ油、大風子油、タラ肝油、綿実ステアリン、ゴマ油、アマニ油、バーム油、バーム核油、牛脚油、イワシ油、サバ油、骨油、ネズミイルカ油、サメ油、マッコウクジラ油、桐油、鯨油、ラード脂、ニワトリ脂、バター脂、牛脂、ココアバター脂、牛骨脂、鹿脂、イルカ脂、馬脂、豚脂、羊脂、シナ脂などがあげられるが、これらには限定されない。また、これらの油脂が複数混合した油脂、ジグリセリドやモノグリセリドを含む油脂、一部、酸化、還元等の変性を起こした油脂でもよい。また、未精製の油脂で、遊離脂肪酸や水分などを含有するものでもよい。さらに、レストラン、食品工場、一般家庭などから廃棄される廃食油でもよい。

【0011】なお、本発明を廃食油などの廃油に適用する際に、遊離脂肪酸や溶解量程度の水分を油脂から除くための特段の前処理は必須でない。ただし、不溶解性の固体が油脂に混入すると昇圧ポンプや圧力調節弁の閉塞をおこし、安定運転の妨げになる場合があるので予熱器に供給する前に金網、フィルター等で油脂から不溶解性の固体を取り除くことが好ましい。

【0012】本発明で用いるアルコールは特に限定されないが、一般式

【化2】R-OH (1)

(R は炭素数 1 から 10 のヒドロカルビル基、または炭素数 2 から 10 の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基を示す。) で示されるアルコールが好ましい。

【0013】R が炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であるアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノールなどが例示される。

【0014】R がアラルキル基であるアルコールとしてはベンジルアルコール、 α -フェネチルアルコール、 β -フェネチルアルコールが例示され、ベンジルアルコ

ルが好ましい。

【0015】Rがアルケニル基であるアルコールとしては、アリルアルコール、1-メチルアリルアルコール、2-メチルアリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オールなどが例示され、アリルアルコールが好ましい。

【0016】Rがアルキニル基であるアルコールとしては、2-プロピン-1-オール、2-ブチン-1-オール、3-ブチン-1-オール、3-ブチン-2-オールなどが例示される。

【0017】Rが炭素数2~10の、ヒドロカルビロキシル基で置換されたヒドロカルビル基であるアルコールとしては、2-メトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、3-メトキシブタノールなどが例示される。

【0018】これらの中で、アルコールとしては、Rが

$$\text{アルコールの理論供給重量} = \frac{\text{油脂の供給重量} \times \text{油脂のケン化価} \times \text{アルコールの分子量}}{(2)}$$

68100

(ここで、油脂のケン化価とは、油脂1 gを完全にケン化するために必要な水酸化カリウムの量をmg数で表した値である)

該比が1よりも小さい場合には、未反応の油脂成分が残留するので問題となる場合があり好ましくなく、また該比が100よりも大きい場合には、装置が大型化し過ぎる場合があり好ましくない。

【0021】工程(B)は、工程(A)で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る工程である。

【0022】本発明の工程(A)における油脂の予熱温度およびアルコールの予熱温度並びに工程(B)における反応器内の混合物の温度がそれぞれアルコールの臨界温度以上の温度であり、工程(A)における予熱器内の圧力および工程(B)における反応器内の圧力がそれぞれ0.7 MPa以上の圧力である。該温度が臨界温度未満または該圧力が0.7 MPa未満のときは反応がほとんど進行しないので好ましくない。また、該温度は、240°C~420°Cの範囲であることが好ましく、260°C~380°Cの範囲であることがより好ましく、280°C~350°Cの範囲であることがさらに好ましい。また該圧力は、0.7 MPa~25 MPaの範囲であることが好ましく、2 MPa~20 MPaの範囲がより好ましく、8 MPa~15 MPaの範囲がさらに好ましい。油脂とアルコールの予熱条件および反応条件として、温度が240°C未満または圧力が0.7 MPa未満では反応がほとんど進行しない場合があり好ましくなく、また温度が420°Cを超えるかまたは圧力が25 MPaを超えると装置が高価になり経済的でない場合があり好ましくない。ここで、油脂とアルコールの予熱条件は同一であってもよく、異なっていてもよい。また予熱条件と反応条件は同一であってもよく、異なっていてもよい。

炭素数1~4のアルキル基であることが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノールが好ましく、より好ましくはメタノール、エタノールであり、さらに好ましくはメタノールである。また、アルコールは、光学異性体が存在する場合には、光学異性体も含む。アルコールの純度としては特に限定されないが、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上である。アルコールは1種類を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0019】アルコールの供給重量は、下式(2)に従って算出したアルコールの理論供給重量の1~100倍であることが好ましく、1.1~10倍がより好ましい。

【0020】

【0023】本発明の油脂とアルコールの反応器内での平均滞留時間は、0.5分~180分の範囲であることが好ましく、1分~60分の範囲がより好ましい。平均滞留時間が0.5分未満では反応が十分に進行しない場合があり好ましくなく180分を超えると装置が大型になり経済的でない場合があり好ましくない。ここで油脂とアルコールの反応器内での平均滞留時間とは、反応器の容積を単位時間当たりに供給する油脂の体積とアルコールの体積の合計値で割った値である。さらに油脂の体積とアルコールの体積は、温度および圧力により値が大幅に変化するため、便宜上25°C、1気圧での密度を使用して計算するものと定義する。

【0024】工程(C)は、工程(B)で得られた反応生成物を冷却し放圧する工程である。その後工程(C)で得られた混合物からアルコールを蒸発させる工程(工程(D))、工程(D)で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程(工程(E))を経て、脂肪酸エステルとグリセリンが得られる。工程(C)の後、工程(C)で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程(工程(F))、(G)工程(F)で得られた脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液からそれぞれアルコールを蒸発させる工程(工程(G))を経て、脂肪酸エステルとグリセリンを得ることもできる。なお、上記それぞれの工程の前後に必要に応じ、他の工程が存在していてもよい。

【0025】次に、本発明のトリグリセリドを主体とする油脂とアルコールを原料として脂肪酸エステルとグリセリンを連続的に製造する装置について説明する。

【0026】本発明(3)の装置は、次の(イ)から(ホ)の部分を含み、部分(イ)が、油脂およびアルコールをいずれもアルコールの臨界温度以上の温度で0.

7 MPa以上の圧力下で予熱する部分であり、部分(ロ)が反応器内の混合物をアルコールの臨界温度以上の温度および0.7 MPa以上の圧力に保持する部分であることを特徴とする。

(イ) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する部分。

(ロ) 部分(イ)で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る部分。

(ハ) 部分(ロ)で得られた反応生成物を冷却し放圧する部分。

(二) 部分(ハ)で得られた混合物からアルコールを蒸発させる部分。

(ホ) 部分(二)で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する部分。

【0027】また本発明(4)の装置は、次の(イ)～(ハ)、(ヘ)および(ト)の部分を含み、部分(イ)が、油脂およびアルコールをいずれもアルコールの臨界温度以上の温度で0.7 MPa以上の圧力下で予熱する部分であり、部分(ロ)が反応器内の混合物をアルコールの臨界温度以上の温度および0.7 MPa以上の圧力に保持する部分であることを特徴とする。

(イ) トリグリセリドを主体とする油脂とアルコールとをそれぞれ連続的に予熱器に供給し予熱する部分。

(ロ) 部分(イ)で予熱した油脂と予熱したアルコールを触媒の非存在下で反応器内で反応させて反応生成物を得る部分。

(ハ) 部分(ロ)で得られた反応生成物を冷却し放圧する部分。

(ヘ) 部分(ハ)で得られた混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する部分。

(ト) 部分(ヘ)で得られた脂肪酸エステルを含む軽液およびグリセリンを含む重液からそれぞれアルコールを蒸発させる部分。

【0028】本発明(3)の装置を図1に従って具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない。また本発明(4)の部分(イ)～(ハ)は本発明(3)のそれと同様の部分が使用でき、本発明(4)の部分(ヘ)には本発明(3)の(ホ)と類似の部分が、本発明(4)の装置における部分(ト)には本発明(3)の部分(二)と類似の部分が使用できる。

【0029】アルコールはタンク1から昇圧ポンプ1を介して予熱器1に供給される。一方、トリグリセリドを主体とする油脂はタンク2から昇圧ポンプ2を介して予熱器2に供給される(部分(イ))。ポンプは例えば一般的なプランジャー等耐圧構造のものが選定され、予熱器は、アルコールの臨界温度以上に昇温するために例えば熱媒を用いた二重管式や電熱、電磁誘導加熱等の方式から選定される。

【0030】次に、アルコールの臨界温度以上で、かつ

0.7 MPaの圧力以上に予熱された油脂およびアルコールが、アルコールの臨界温度以上でかつ0.7 MPaの圧力以上に保持する機能を有する反応器に連続的に供給され、連続的に排出される(部分(ロ))。この反応器の型式は特に限定しないが、高温高圧反応下に操作することから経済的にはチューブリアクター(管型反応器)が好適である。反応を完結させるために、必要に応じて多孔板などを取り付けて逆混合を防止することも有効である。

【0031】反応器から排出された反応生成物は、冷却器1を介して冷却後、圧力調節器で放圧して(部分

(ハ))、未反応アルコールを分離するためのアルコール分離塔(部分(二))に供給する。アルコール分離塔は通常常圧であり、分離した未反応アルコールは冷却器2で冷却してアルコール回収ドラムに回収する。一方、未反応アルコールを分離した反応物は、約50°C以下に冷却され分離ドラム(部分(ホ))に供給される。分離ドラムでは、充分な時間をかけて重力沈降により脂肪酸アルキルエステル主成分の軽液とグリセリン主成分の重液に分離する。

【0032】分離された脂肪酸アルキルエステル主成分の軽液はフィルターを介して製品とされ、ディーゼル燃料用の原料や天然高級アルコール用の原料として利用することができる。また、グリセリン主成分の重液は、工業用グリセリンの原料として利用することができる。

【0033】廃油等不溶解性固体物質や溶解度を超えた水分を含む油脂を用いた場合には該油脂を供給前に前処理しておくことが好ましい。前処理について図2に従って具体的に説明する。油脂固体除去部は、フィルタが装着された油脂導入シート、油脂貯蔵タンクおよびカートリッジ式フィルタが装着されたストレーナから構成されている。油脂は、導入シートから導入され、メッシュ数10～100のステンレス金網からなるフィルタを通過することにより、油脂に含まれる固体物質が一次的に除去され、その後に、ストレーナに通されることにより、油脂に含まれる固体物質がさらに除去される。また、油脂貯蔵タンクは2基設置されており、1基の貯蔵タンクから植物性油脂を供給している間は、もう1基の貯蔵タンクが待機させられる。待機状態の油脂貯蔵タンク内に貯溜された油脂が静置させられることにより、油脂に含まれる固体物質や過剰水分(植物性油脂に飽和含水量以上の水分が含まれると、水相と油相とに自然分相する)などの一部が比重差によって自然沈降し、この自然沈降した固体物質や過剰水分などは、油脂貯蔵タンクの底部のドレン排出口から排出される。さらに、固体物質および水分が一次的に除去された油脂は、メッシュ数100～600のカートリッジ式フィルタが装着されたストレーナに通されることにより、廃食油に含まれる微細固体物質が二次的に除去され、固体物質の含有量が、例えば0.05%以下となる。

【0034】本発明に使用する予熱器は、油脂とアルコールを、アルコールの臨界温度以上で0.7 MPaの圧力以上に予熱できる構造のものであれば制限はないが、例えば、二重管式、多管式、単管式、ブロック式、ジャケット式などの予熱器が適用できる。さらに、場合によりプレート式や蓄熱型などの予熱器も使用可能である。(化学装置便覧、丸善、1989、p. 554~564に構造の説明がある)

【0035】本発明に使用する反応器は、反応混合物をアルコールの臨界温度以上で0.7 MPaの圧力以上に保持できる構造のものであれば制限はないが、既に説明した長管型の他に、例えば、縦型や横型の攪拌槽型や、攪拌槽を直列に連結した多段型、内部に仕切り板付きの攪拌槽型、液柱ガス吹き込み型、内部に充填物をつめた充填層型、内部に多数のプレートを設けた段塔型、漏れ壁塔型、噴射型または噴出型などの反応装置も適用できる。(増補化学装置百科辞典、化学工業社、1976、p. 399~402に構造の説明がある)

【0036】

【実施例】実施例1

トリグリセリドを主体とする油脂として大豆油を用い、その大豆油供給量を197 g/h、アルコールとしてメタノールを用い、そのメタノール供給量を62 g/hとし、圧力1 MPaの条件で、それぞれ300°Cに制御した別々の予熱器に連続的に供給した。その後、430°Cに制御した内径21 mmの管式で内部に多孔板を配置した構造の反応器(容量が280 cc)に連続的に供給した。この場合の反応器内部の温度は354から406°C

であった。またメタノール供給量は大豆油をメチルエステル化するのに必要な理論量の約2.9倍である。試験開始3時間後に反応液をサンプリングし調査したところ、大豆油の反応率は100%であった。ここで、大豆油の反応率とは、反応液をメタノールで抽出して残留した成分量を未反応油脂として算出したものである。

【0037】実施例2

実施例1と同様にして、大豆油供給量を200 g/h、メタノール供給量を70 g/hとし、圧力8 MPaの条件で、予熱器に供給して大豆油およびメタノールを330°Cまで予熱した後、350°Cに制御した管式反応器(280 cc)に連続的に供給する。高反応率で大豆油の分解が進行する。この場合のメタノール供給量は大豆油をメチルエステル化するのに必要な理論量の約3.3倍である。

【0038】

【発明の効果】本発明の製造方法および製造装置を使用すると、アルカリ等の触媒を使用しないので石鹼などの副生成物もなく、高収率で脂肪酸エステルとグリセリンを製造できる。また、触媒分離や副生成物の分離などが不要であり、また油脂中に遊離脂肪酸や水分などが混在してもアルコリシス反応前の予備処理が不要であり、工程がより簡便であり製造コストを低く抑えることが出来る。

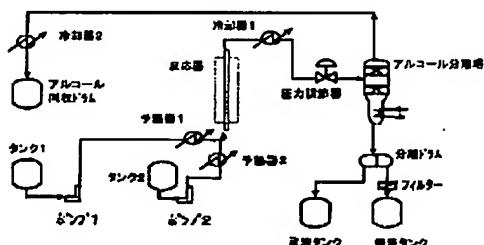
【0039】

【図面の簡単な説明】

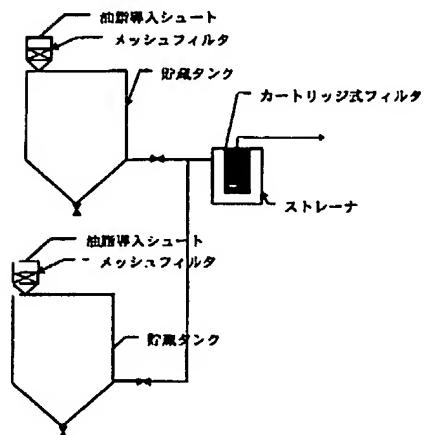
【図1】脂肪酸エステルとグリセリンの連続的製造装置

【図2】油脂を供給前に前処理する装置

【図1】



【図2】



(8) 開2001-31991 (P2001-31991A)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号 F I (参考)
C07C 69/24 C07C 69/24

(72) 発明者 佐々木 俊夫 F ターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AC41 AC48 AD16
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内 BB14 BC10 BC11 BC19 BC31
BD60 BD84 BT12 FG30
4H059 BA12 BA13 BA30 BB02 BB03
BC03 BC13 CA36 CA72 CA73
CA94 CA97 EA40